

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-146969  
 (43)Date of publication of application : 08.06.1989

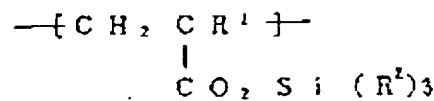
(51)Int. CI. C09D 5/14  
 C09D 3/82

(21)Application number : 62-305882 (71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD  
 (22)Date of filing : 04.12.1987 (72)Inventor : SAITO NOBUHIRO  
 YOSHIDA TAMIO

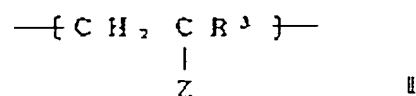
## (54) ANTIFOULING PAINT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an antifouling paint which can prevent aquatic life from depositing even under conditions deficient in ultraviolet rays, containing a copolymer of a silylated (meth)acrylate with an organic monomer as a principal component.



CONSTITUTION: A silylated (meth)acrylate (a) (e.g., tributylsilyl methacrylate) is copolymerized with an organic monomer (b) (e.g., methyl methacrylate) in the presence of a polymerization initiator in an organic solvent to obtain a copolymer comprising 10W90mol% triorganosilyl (meth)acrylate units of formula I (wherein R1 is H or CH3 and R2 is an aliphatic unsaturated bond-free monovalent hydrocarbon group) and 10W90mol% (meth)acryl or vinyl units of formula II [wherein R3 is R1, Z is an Si-free monovalent group and contains 0.01W20mol% tert. amino group-containing (meth)acrylate units of -



CO2QNR4R5 group (wherein Q is an alkylene and R4W5 are each an alkyl). This copolymer is optionally mixed with a pigment, an organic solvent, a thixotropic agent, etc., to obtain an antifouling paint.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-146969

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>C 09 D 5/14  
3/82

識別記号

P Q J  
P D P

庁内整理番号

7038-4J  
7038-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)6月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 防汚塗料

⑯ 特 願 昭62-305882

⑰ 出 願 昭62(1987)12月4日

⑱ 発 明 者 齋 藤 信 宏 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 吉 田 民 雄 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号  
 社  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

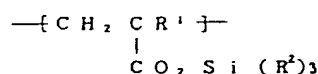
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

防汚塗料

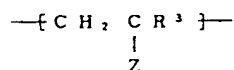
## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) 一般式 (I) :



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$  は互いに同一または相異なる脂肪族不飽和結合を含まない1価の炭化水素基を表す)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレート単位、10~90モル% ; および

(B) 一般式 (II) :



(式中、 $\text{R}^3$  は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{Z}$  はケイ素原子を含まない1価の基を表す)で示される(メタ)アクリル単位またはビニル単位、10~90モル%、ただし、前記一般式 (II) で示される(B)単位としては、 $\text{Z}$

が $\text{---CO}_2\text{QNR}^4\text{R}^5$ 基(式中、 $\text{Q}$ はアルキレン基を表し、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  はそれぞれアルキル基を表す)で示される第3級アミノ基含有(メタ)アクリレート単位が0.01~20モル%含有される ;

から成る共重合体を主成分とすることを特徴とする防汚塗料。

(2) 一般式 (1) 中の基  $\text{R}^2$  のうち少なくとも1個が、炭素数4以上の炭化水素基である特許請求の範囲第1項記載の防汚塗料。

(3) 共重合体中における(A)単位の含有量が20~70モル%である特許請求の範囲第1項記載の防汚塗料。

(4) 共重合体中における第3級アミノ基含有(メタ)アクリレート単位の含有量が0.1~10モル%である特許請求の範囲第1項記載の防汚塗料。

## 3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、水中構造物、漁網、船底等への水棲

生物の付着を阻止するための防汚塗料であり、とくに紫外線強度の弱い環境において有効である防汚塗料に関する。

【発明の技術的背景とその問題点】

従来より、例えば船底などに塗布することにより塗膜を形成させ、その塗膜が海水中で徐々に溶解して新鮮な面を呈するとともに、生物活性をもつスズ化合物を放出して付着生物の増殖を防止する防汚塗料が公知である。かかる防汚塗料としては、(メタ)アクリル酸エステルとトリブチルスズ(メタ)アクリレートとの共重合体があり、そのモノマーの一部としてトリブチルシリルアクリレートやトリフェニルシリルアクリレートを併用するものが公知である(特開昭60-231771号公報参照)。しかし、このような共重合体のように分子中にトリブチルスズが存在すると、これが加水分解によって海水中に放出されるために、その毒性によって海洋を汚染するという重大な問題がある。

同様の加水分解性をもつ基として、(メタ)ア

ように光の届かない暗所や、冬季または北洋のような紫外線量の少ない環境では、紫外線による分解反応が起こらないので、トリオルガノシリル(メタ)アクリレートとケイ素原子を含まない(メタ)アクリル化合物またはビニル化合物から通常の重合方法によって得られた共重合体は、充分な分解性を示さず、徐溶性の防汚塗料として充分な効果を得ることができない。

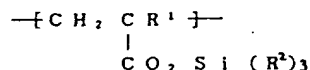
【発明の目的】

本発明の目的は、重金属や毒物を含有せず、海洋の生態系に悪影響を与えることなく、しかも紫外線量の少ない環境下でも充分な徐溶性を示す防汚塗料を提供することにある。

【発明の構成】

本発明の防汚塗料は、

(A) 一般式(I)；



(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>2</sup> は互いに同一または相異なる脂肪族不

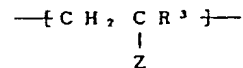
ケリル系重合体の側鎖に導入されたトリオルガノシリル基が知られ、このような基をもつトリオルガノシリル(メタ)アクリレートの単独共重合体(特開昭62-179514号公報参照)の海水中における徐溶性ならびに上記(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和単量体との共重合体を用いる徐溶性の船底塗料が開示されている(米特許第4,593,055号明細書参照)。

このようなトリオルガノシリル(メタ)アクリレートの単独ないし共重合体は、加水分解によって有毒な有機スズ化合物などを放出しない利点がある。しかしながら、この共重合体は紫外線の照射量の多い海面近傍部のような場所で使用した場合には、紫外線によって分解し易くなるという問題点を有している。

そこで本発明者らは、先に、上記の共重合体に紫外線吸収剤を配合することにより紫外線による分解を制御し得ることを見出した。これは、夏季や喫水線付近など多量の紫外線に暴露される環境で用いるには有効な手段であるが、逆に、船底の

飽和結合を含まない1価の炭化水素基を表す)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレート単位、10~90モル%；および

(B) 一般式(II)；



(式中、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基を表し、Zはケイ素原子を含まない1価の基を表す)で示される(メタ)アクリル単位またはビニル単位、10~90モル%、ただし、前記一般式(II)で示される(B)単位としては、Zが-CO<sub>2</sub>、QNR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>基(式中、Qはアルキレン基を表し、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれアルキル基を表す)で示される第3級アミノ基含有(メタ)アクリレート単位が0.01~20モル%含有される；

から成る共重合体を主成分とすることを特徴とする。

本発明に用いられる共重合体の構成単位である(A)単位は、一般式(I)で示されるトリオル

ガノシリル(メタ)アクリレート単位である。

式中の  $R^1$  および  $R^2$  の定義は上記のとおりであるが、 $R^2$  の 1 価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ステアシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ノルボルニル基、エチリデンノルボルニル基などのビスシクロヘプタン環含有基を例示することができる。なお、適度の加水分解性を有し、コーティング材に適度の徐溶性を付与するには、各ケイ素原子に結合する  $R^2$  のうち少なくとも 1 個が炭素数 4 以上の炭化水素基であることが好ましい。

かかる (A) 単位を形成する単量体としては、ジメチルブチルシリルアクリレート、ジメチルヘキシルシリルアクリレート、ジメチルオクチルシ

リルアクリレート、ジメチルデシルシリルアクリレート、ジメチルドデシルシリルアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルアクリレート、ジメチルフェニルシリルアクリレート、メチルジブチルシリルアクリレート、エチルジブチルシリルアクリレート、ジブチルヘキシルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート、トリブチルシリルアクリレート、トリフェニルシリルアクリレート、ジメチルノルボルニルシリルアクリレート、ジメチル(エチリデンノルボルニル)シリルアクリレートなどのトリオルガノシリルアクリレート；およびこれらに対応するシリルメタクリレートを例示することができる。これらの単量体は、2 種以上を併用することができる。

共重合体中における (A) 単位の含有量は、10～90 モル%であり、好ましくは 20～70 モル%である。(A) 単位の含有量が 20 モル%未満の場合には、必要な加水分解速度が得られず、充分な防汚性を発揮することができない。また、かかる (B) 単位を形成する単量体 (Z が  $-CO_2$ 、 $QNR^4R^5$  基以外のもの) としては、ケイ素原子を含まない(メタ)アクリル系およびビニル系化合物を例示することができる。

(メタ)アクリル系化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリルなど；およびこれらに対応するメタクリル化合物を例示することができる。ビニル系化合物としては、塩化ビニル、スチレン、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルピロリドンなどを例示することができる。

共重合体中におけるかかる (B) 単位の含有量は、10～90 モル%であり、好ましくは 30～80 モル%である。(B) 単位の含有量が 10 モル%未満の場合には、塗膜の物理的性質が悪く、

た、90 モル%を超える場合には塗膜の物理的性質が悪く、通常の状態における加水分解速度が過剰となるために短時間に溶解してしまい、防汚力が持続しない。

本発明に用いられる共重合体の構成単位である一般式(Ⅲ)で示される (B) 単位は、(メタ)アクリル単位またはビニル単位である。

式中の  $R^3$  および Z の定義は上記のとおりである。ここで Z のケイ素原子を含まない 1 価の基としては、塩素原子、アセトキシ基、フェニル基、アルコキシ基、ピロリドン環、エステル結合含有基、アミド結合含有基、シアノ基などを例示することができる。なお、(B) 単位においては、Z の 1 価の基のうちの所定量が  $-CO_2$ 、 $QNR^4R^5$  基(式中、Q はアルキレン基を表し、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれアルキル基を表す)であることが必要である。このように、Z の一部に  $-CO_2$ 、 $QNR^4R^5$  基を導入することにより、得られる共重合体のトリオルガノシリル基の加水分解を促進することができる。

共重合体中におけるかかる (B) 単位の含有量は、10～90 モル%であり、好ましくは 30～80 モル%である。(B) 単位の含有量が 10 モル%未満の場合には、塗膜の物理的性質が悪く、

90モル%を超える場合には、必要な加水分解速度を得ることができず、充分な防汚性を発揮することができない。

(B) 単位のうちZが $-CO_2$ 、 $QNR^*R^3$ 基である場合のQ、 $R^*$ および $R^3$ の定義は上記のとおりである。ここでQのアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、プロピレン基などを例示することができる。 $R^*$ および $R^3$ のアルキル基は、それぞれ互いに相異なっているもよいアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などを例示することができる。

Zが $-CO_2$ 、 $QNR^*R^3$ 基の場合の第3級アミノ基含有(メタ)アクリレート単位を形成する単量体としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレートなどのアクリレートお

る。

有機溶剤は、重合の制御と反応中のゲル形成防止のためのものであり、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；メタノール、エタノールなどのアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；およびジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系極性溶剤を例示することができる。なお、かかる有機溶剤は重合中および保存中の加水分解を防止するために予め水分を除去しておくことが好ましい。

有機溶剤の使用量は、単量体の合計量100重量部に対して20～1,000重量部が好ましく、さらに好ましくは50～500重量部である。有機溶剤の量があまり少なすぎる場合には、反応の制御が困難となり、また、あまり多すぎる場合には防汚塗料を製造する際に濃縮工程が必要となる。

重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシ

およびこれらに対応するメタクリレートを例示することができる。

Zが $-CO_2$ 、 $QNR^*R^3$ 基である(B)単位の共重合体中における含有量は、0.01～20モル%であり、好ましくは0.1～10モル%である。この場合の含有量が0.01モル%未満の場合には加水分解を促進する効果がなく、20モル%を超える場合には塗膜の物理的性質が悪い。

本発明の共重合体は、上記(A)および(B)単位からなるものであり、この共重合体の平均重合度、すなわち(A)および(B)単位の総和は50～10,000が好ましく、さらに好ましくは50～500である。重合度50未満の場合には製膜性が低く、10,000を超える場合には形成した塗膜の水による溶解性が低い。

本発明で用いられる共重合体は、例えば、有機溶剤の存在下で、ケイ素含有(メタ)アクリレートと有機単量体とを混合し、重合開始剤を用いて共重合を行うことにより製造することができる。

tert-ブチルパーベンジエート、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物およびアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物を例示することができる。

重合開始剤の使用量は、単量体の合計量100重量部に対して0.01～10重量部が一般的であり、好ましくは0.1～5重量部である。

重合条件はとくに制限されないが、窒素気流中で行うことが好ましく、また一般に重合開始剤が有機過酸化物の場合には60～120℃で重合を行い、アゾ化合物の場合には45～100℃で重合を行う。

本発明の防汚塗料は、前述の共重合体を主成分とするものであるが、必要に応じて顔料、有機溶媒、撹拌剤、紫外線吸収剤などを配合することができる。かかる任意成分の配合割合は、防汚処理の対象が水中構造物、漁網、船底など多岐にわたるため限定することはできないが、共重合体に対して1～60重量%であることが好ましい。この

配合量があまり少なすぎる場合には塗膜を形成し難く、あまり多すぎる場合には見掛け比重が上がり、作業性が低下する。

顔料としては、ベンガラ、チタン白、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの海水不活性顔料や酸化亜鉛、酸化カルシウムなどの海水反応性顔料を例示することができる。これらは 1 種または 2 種以上を用いることができる。

有機溶剤としては、上記の共重合体の製造に用いたものと同じものを適用することができる。

撹拌剤としては、ペントナイト、酸化ポリエチレンおよびアミド化合物を例示することができる。

紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンゾイロキシベンゾフェノン、フェニルサリチレート、4-tert-ブチルフェニルサリチレートなどのベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-

5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類を例示することができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の防汚塗料は、共重合体の側鎖のトリオルガノシリル基が、共重合によって導入された第 3 級アミノ基の触媒作用により、紫外線などの存在しない環境においても適度の速度で加水分解を行って親水性を増し、水中で制御された徐溶性、すなわち、自己研磨性を示すので、環境に影響を及ぼす有機スズ化合物や有機スズ含有共重合体を用いることなく優れた防汚効果を発揮することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例および比較例によって説明する。これらの例において部は重量部を表す。

#### 実施例 1

冷却器、攪拌機および温度計を備えた反応容器にキシレン 100 部を仕込み、これにトリブチルシリルメタクリレート 5.0 部、メチルメタクリレート 5.0 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 5 部およびアゾビスイソブチロニトリル 0.6 部を加え、80℃で 8 時間加熱攪拌することによって重合を行った。重合終了後、室温まで冷却したのち、ろ過を行い、淡黄色透明の共重合体溶液 (V-1) からなる防汚塗料を得た。この防汚塗料の 25℃における粘度は 580 cP であり、固形分濃度は 47.6% であった。

#### 実施例 2～5

第 1 表に示す単量体および重合開始剤を用い、実施例 1 と同様にして淡黄色透明の共重合体溶液 (V-2～V-5) からなる防汚塗料を得た。得られた各防汚塗料の粘度と固形分濃度は第 1 表に示すとおりであった。

#### 比較例 1～5

第 1 表に示す有機溶剤、単量体および重合開始

剤を用い、実施例 1 と同様にして淡黄色透明の共重合体溶液 (W-1～W-5) からなる比較用の防汚塗料を得た。得られた各防汚塗料溶液の粘度と固形分濃度は第 1 表に示すとおりであった。

第 1 表

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(1)単位形成用単量体 (部)										
トリブチルシリル										
メタクリレート										
ジメチル (エチリチ										
ニルポリニル) シ										
リルメタクリレート										
ジメチル (エチリチ										
ニルポリニル) シ										
リルメタクリレート										
(2)単位形成用単量体 (部)										
メチルメタクリレート										
ブチルメタクリレート										
スチレン										
第三級エーテル含有										
(メタ)アクリレート (部)										
ジメチルアミンエチル										
メタクリレート										
ジエチルアミンプロピル										
アクリレート										
アゾビスイソブチロ										
ニトリル (部)										
キシレン (部)										
コーティ										
ング料										
固形分濃度 (%)										
粘度 (25℃) . cP										

次に、実施例 1～5 および比較例 1～5 の各防汚塗料 (V-1～V-5 および W-1～W-5) を用いて下記の要領で塗膜の消耗度と水棲生物の付着性の試験を行った。なお、W-5 は塗膜の乾燥の際にクラックが入り、塗膜の消耗度および水棲生物の付着量を測定することができなかった。

#### 塗膜の消耗度

各防汚塗料 V-1～V-5 および W-1～W-5 をそれぞれ 70×150×2 mm の硬質塩化ビニル板に、乾燥膜厚が 100 μm になるようにアプリケーションで塗布した。次いで、屋内に設置した回転ドラムに取り付け、海水に浸漬したのち、周速 10 ノットで回転させて、一カ月間の消耗膜厚を測定した。その結果を第 2 表に示す。

同様の試験を水深 1 m の海中で行った。その結果も併わせて第 2 表に示す。

#### 水棲生物の付着性

各防汚塗料 V-1～V-5 および W-1～W-5 をそれぞれ 100×300×3 mm の鋼板

に、乾燥膜厚が 150～200 μm になるようにアプリケーションで塗布して試料を作成した。これらの試料と比較例 6 として無処理の試料とをそれぞれ橋脚下部の暗所に沈め、水棲生物の付着面積を定期的に調べた。結果を第 3 表に示す。なお、表示は、試料の表面積に対する水棲生物の付着面積の百分率である。

第 2 表

		実 施 例					比 較 例			
		V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	W-1	W-2	W-3	W-4
消耗膜厚 (μm)	屋内	35	10	8	20	15	0	0	3	0
	海中	36	21	18	22	18	31	33	38	30



第 3 表

	浸漬期間 (月)	実 施 例					比 較 例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
付着	1	0	0	0	0	0	10	10	5	10	—	80
面積	2	0	0	5	0	5	50	30	10	50	—	100
(%)	4	10	5	10	0	5	70	60	30	70	—	100